

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**Documents**

>> Questel-Orbit

subacct US4188

DWPI

1 - fr2430986/PN/XPB - 1

Doc. 1 de qu 1 au format ALL

1/1 DWPI - DWPI

**Titre**

Infrared reflector discs mfr. - by cathode sputtering a target with successive layers of oxide and precious metal

**Données de publication**

**N° de publication**

BE-877692 A 19791105 DW1979-46 -

DE2830723 A 19800214 DW1980-08

FR2430986 A 19800314 DW1980-17

**Numéro de Priorité**

1978DE-2830723 19780713

Nbre de Pays Couverts 3

Nbre de Publications 3

**CIB**

G03C-017/00 C23C-015/00 F21V-009/04 F24C-015/22 G02B-000/00

**Résumé**

**Basic**

BE-877692 A Infra-red reflector discs are made by depositing systems of layers consisting of (1) metal oxides serving as dielectrics, pref. oxides of Bi, Sn, Sb, Zn and Cd or their alloys, applied by cathode spraying in a reactive atmosphere; and (2) noble metals including Au and Ag, also cathode sprayed.

Specifically, the layers of dielectrics and the noble metals are deposited in the same reactive atmosphere consisting of a noble gas and O<sub>2</sub> having a proportion of O<sub>2</sub> of 0.5-10 (1-5)%.

The same gaseous atmosphere can be used for both deposition processes. No subdivision of the spraying chamber is required as in prior art.

**Déposant & Inventeur(s)**

**Déposant**

(LEYB) LEYBOLD HERAEUS GMBH & CO KG

**Codes d'accès**

Numéro 1979-82602B [46]

**Codes**

Codes Manuels CFI: L02-A06 L02-J01 M15-G

Classes Derwent L01 M13 P81 Q71 Q74

**Codes de mise à jour**

Code de mise à jour 1979-46

Code Mise à Jour Equivalents 1980-08; 1980-17

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

**2 430 986**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 79 18291**

---

(54) Procédé de fabrication, par pulvérisation cathodique, de disques réflecteurs d'infrarouge.

(51) Classification internationale. (Int. Cl. 3) C 23 C 15/00; F 21 V 9/04//F 24 C 15/22.

(22) Date de dépôt ..... 13 juillet 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne  
le 13 juillet 1978, n. P 28 30 723.5.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 6 du 8-2-1980.

---

(71) Déposant : Société dite : LEYBOLD HERAEUS G.M.B.H., résidant en République  
Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de : Hans Gläser.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

---

La présente invention concerne un procédé de fabrication de disques réflecteurs d'infrarouge par dépôt de systèmes de couches, constitués, d'une part, d'oxydes métalliques servant de diélectrique, de préférence du groupe des oxydes de bismuth, d'indium, d'étain, de zinc et  
5 de cadmium ou des alliages de ces métaux, par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive, et, d'autre part, de métaux du groupe des métaux nobles, or et argent, également par pulvérisation cathodique.

On sait que ces couches d'oxydes métalliques du groupe des oxydes ci-dessus peuvent être déposées par pulvérisation réactive. Dans  
10 ce cas, on ajoute de l'oxygène au gaz de pulvérisation, de préférence l'argon. La proportion d'oxygène doit être suffisamment élevée pour que la vitesse d'oxydation de la surface de cible pulvérisée soit supérieure ou égale à la vitesse de pulvérisation de l'oxyde métallique considéré (J. Heller, Thin Solid Films 17 (1973), page 163).

15 Il est également connu de fabriquer des couches métalliques en or et en argent par pulvérisation cathodique. Pour cela, il était toutefois nécessaire jusqu'à présent d'avoir une atmosphère gazeuse noble à haute pureté, par exemple une atmosphère d'argon, notamment quand les couches devaient présenter des propriétés optimales (G. Kienel et R. Wechsung,  
20 Vakuumtechnik 26 (1977), page 13). Dans la fabrication de couches multiples en oxydes métalliques et or ou argent, par exemple du type oxyde de bismuth - or - oxyde de bismuth ou oxyde de zinc - argent - oxyde de zinc, on a procédé jusqu'à présent de façon que les oxydes métalliques soient pulvérisés dans une atmosphère réactive argon-oxygène avec une proportion d'oxygène suffisante  
25 et l'or ou l'argent dans une atmosphère gazeuse noble très pure. Dans le cas d'installations à une chambre à fonctionnement discontinu, l'atmosphère gazeuse de travail devait être par suite changée entre les différentes phases de dépôt de couches. Un tel processus est très long et réduit considérablement l'économie d'une telle installation. Dans les installations dites à fonc-  
30 tionnement continu avec des cibles disposées les unes derrière les autres, ces cibles devaient jusqu'à présent être placées dans des chambres séparées dans lesquelles l'atmosphère nécessaire pouvait être maintenu sans perturbation. Cela nécessite une complexité de montage élevé à cause de l'obligation d'un isolement étanche au vide des différentes chambres et des nombreux étages  
35 différents de pompes à vide. Il s'ajoute à cela que la consommation en gaz noble cher est élevée.

Le but de l'invention est de proposer un procédé du type indiqué au début, qui soit simple à mettre en oeuvre et ne nécessite aucun changement de l'atmosphère de travail ni, en cas d'installation à fonctionnement continu, aucune subdivision de la chambre de pulvérisation proprement dite.

Le moyen proposé par l'invention pour atteindre ce but consiste, dans le procédé indiqué au début, en ce que les couches de diélectriques aussi bien que de métaux nobles sont déposées essentiellement dans la même atmosphère réactive se composant d'un gaz noble et d'oxygène, avec une proportion d'oxygène entre 0,5 et 10%, de préférence entre 1 et 5%.

Grâce au procédé de l'invention, le problème posé est entièrement résolu. Dans une installation à une chambre à fonctionnement discontinu, les différentes couches peuvent être déposées directement les unes sur les autres sans changement de l'atmosphère gazeuse de travail, et sans que les couches ne présentent de propriétés techniques insuffisantes. C'est d'un grand avantage, notamment dans le cas de systèmes de couches multiples alternées. Dans une installation en continu, il existe la possibilité de disposer les différentes cibles ou cathodes les unes derrière les autres directement dans une chambre, dans le sens de défilement de la bande à revêtir, ce qui donne un mode de construction très compact de l'installation, en liaison avec un minimum de groupes de pompage nécessaires.

Il est en effet apparu d'une façon inattendue que les métaux nobles du groupe de l'or et de l'argent pouvaient être pulvérisés également avec une proportion limitée d'oxygène dans l'atmosphère de pulvérisation à gaz noble, sans que les propriétés optiques soient amoindries par rapport au mode de procédé actuel. Les systèmes de couches décrits au début sont notamment importants comme couches de protection solaire ou comme couches d'atténuation de la chaleur sur les vitres. La solution de l'invention surprend notamment en ce qui concerne la mise en oeuvre de couches d'argent car il est connu que l'argent présente une affinité relativement grande pour l'oxygène.

La proportion d'oxygène dans le gaz de pulvérisation peut varier dans les revêtements métalliques à l'intérieur de limites données, et il faut tenir compte de la tendance suivant laquelle la proportion d'oxygène doit être choisie d'autant plus élevée que la vitesse de pulvérisation du métal est plus grande.

Le procédé suivant a été considéré comme optimal :

pour une vitesse de pulvérisation donnée des métaux or ou argent, c'est-à-dire pour une tension donnée de pulvérisation, on cherche la proportion maximale d'oxygène dans l'atmosphère de pulvérisation, pour laquelle les propriétés optiques des couches déposées ne se distinguent pas de celles des couches pulvérisées en atmosphère très pure. Pour cette proportion d'oxygène, on adapte la vitesse de pulvérisation des oxydes métalliques, c'est-à-dire la tension de pulvérisation, de façon que les couches d'oxydes métalliques soient déposées avec les mêmes données optiques que dans le cas de dépôts avec excès notable d'oxygène.

Les produits qui ont été obtenus selon les exemples de procédé exposés dans ce qui suit possédaient des propriétés optimales de réflexion de l'infrarouge, ainsi qu'il est nécessaire pour les vitres, c'est-à-dire que le rayonnement infrarouge était largement réfléchi, alors que la lumière dans le domaine visible du spectre était largement transmise. Les produits obtenus par le procédé possédaient des propriétés optiques qui sont comparables avec celles des couches métalliques nobles en or ou argent pulvérisées dans une atmosphère de gaz noble pur.

Dans la fabrication de couches d'argent, il est encore particulièrement avantageux de choisir la tension de pulvérisation aussi élevée que possible. En cas d'utilisation d'argent comme métal noble, le procédé de l'invention a l'avantage supplémentaire que, à cause de la proportion relativement faible d'oxygène, les couches d'oxydes métalliques peuvent être pulvérisées de façon réactive sur la couche d'argent sans que cette couche ne soit oxydée.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture des exemples qui suivent dans lesquels tous les pourcentages concernent des pourcentages en volume.

#### EXEMPLE 1

Dans une installation de pulvérisation cathodique à diode en courant continu du type habituel, on a disposé un substrat en verre de vitre de dimensions 10 mm x 10 mm à une distance de 35 mm de deux cibles en bismuth et or, de façon que, par inclinaison, il puisse être mis alternativement en interaction avec les deux cibles. Dans l'installation, on a établi alors une atmosphère réactive de 97,5% d'argon et de 2,5% d'oxygène pour une pression totale de  $7,9 \times 10^{-2}$  mbar. Par application d'une tension

cathodique de 1 kV, on a produit pour une durée de 30 s une couche d'oxyde de bismuth d'une épaisseur de 5 nanomètres. Par orientation du substrat vers la cible en or, on a, après augmentation de la tension de cathode à 2 kV, pulvérisé pendant une durée de 25 s une couche d'or de 9 nanomètres d'épaisseur. Ensuite, la pulvérisation de la cible de bismuth a été répétée dans les conditions indiquées au début. L'atmosphère gazeuse a été maintenue constante par introduction d'oxygène pendant la pulvérisation de toutes les couches. Malgré la simplicité du déroulement du procédé, il est apparu que les données optiques nécessaires pour les conditions de protection solaire et d'affaiblissement de la chaleur sur une vitre n'étaient pas détériorées.

#### EXEMPLE 2

L'essai de l'exemple 1 a été répété avec la différence que, à la place des cibles utilisées dans ce cas, on a placé une cible en zinc et une autre cible en argent. La pression de pulvérisation était de  $1,0 \times 10^{-1}$  mbar, l'atmosphère de pulvérisation se composait de 99,0% d'argon et de 1,0% d'oxygène. Avec une tension de cathode (tension continue) de 2,4 kV, on a d'abord pulvérisé en 60 s une couche d'oxyde de zinc de 15 nanomètres d'épaisseur. Ensuite, pendant 10 s, pour une tension (continue) de 2 kV, on a pulvérisé une couche d'argent de 9 nanomètres d'épaisseur. Ensuite, on a répété la pulvérisation d'une couche d'oxyde de zinc avec les paramètres de fonctionnement relatifs à la première couche. Ici aussi, on a trouvé que, malgré la simplicité du procédé, les données optiques n'étaient pas amoindries par rapport au procédé habituel.

# REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de disques réflecteurs d'infrarouge par dépôt de systèmes de couches, constitués, d'une part, d'oxydes métalliques servant de diélectrique, de préférence du groupe des oxydes de bismuth, d'indium, d'étain, de zinc et de cadmium ou des alliages de ces métaux, par  
5 pulvérisation cathodique en atmosphère réactive, et, d'autre part, de métaux du groupe des métaux nobles, or et argent, également par pulvérisation cathodique, caractérisé en ce que les couches de diélectriques aussi bien que de métaux nobles sont déposées essentiellement dans la même atmosphère réactive se composant d'un gaz noble et d'oxygène, avec une proportion  
10 d'oxygène entre 0,5 et 10%, de préférence entre 1 et 5%.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la fabrication d'un système oxyde de bismuth - or - oxyde de bismuth, on a choisi une proportion d'oxygène de 2,5% pour une pression de pulvérisation de  $7,5 \text{ à } 8,5 \times 10^{-2}$  mbar et pour une tension de cathode de 1,5 à  
15 2,5 kV pour l'or et de 0,7 à 1,4 kV pour le bismuth.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, au cours de la fabrication d'un système oxyde de zinc - argent - oxyde de zinc, on a choisi une proportion d'oxygène de 1% pour une pression de pulvérisation de  $9,0 \text{ à } 1,1 \times 10^{-2}$  mbar et pour une tension de cathode de 1,5 à  
20 2,5 kV pour l'argent et de 2 à 3 kV pour l'oxyde de zinc.
4. Application du procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle utilise une atmosphère réactive pour la pulvérisation cathodique des métaux nobles, or et argent.
5. Application du procédé selon la revendication 1 dans une  
25 installation en continu de pulvérisation cathodique, caractérisée en ce qu'on a disposé l'un derrière l'autre dans la même chambre les matériaux de pulvérisation concernés servant de cathodes.